

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 settembre 1909.*

*Chimica-fisica. — Trasporto elettrico e scomposizione elettrolitica del cloroformio* <sup>(1)</sup>. Nota del Corrispondente F. BOTTAZZI.

Si sa <sup>(2)</sup> già che l'olio di trementina, il solfuro di carbonio, ecc. sospesi in acqua migrano verso l'elettrodo positivo. Nella stessa direzione dovrebbe migrare il cloroformio sospeso in acqua, conforme alla regola di Cohen <sup>(3)</sup>, avendo esso una costante di dielettricità pari a circa 5 (a 18° C), mentre quella dell'acqua è = 80 circa <sup>(4)</sup>. Il cloroformio, che ha una costante di dielettricità = 5,02 dovrebbe dimostrarsi positivo rispetto allo zolfo, la cui costante di dielettricità è = 2-4; invece negli esperimenti di Cohen si dimostrò, unica eccezione alla sua legge, negativo (Winkermann's Handb., IV, 967, 1903).

Dell'iodoformio Hardy <sup>(5)</sup> dice che, sottoposto in acqua all'azione d'un campo elettrico fortissimo (500 volta per centimetro), si sposta e subisce decomposizione.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Winkermann's Handb. d. Physik, (2° Aufl.), IV, 2: Elektrizit. u. Magnet., I, 949, 1905.

<sup>(3)</sup> Wied. Ann., LXIV, 217, 1898.

<sup>(4)</sup> Ved. Winkermann's Handb. (2° Aufl.), IV, 1: Elektr. und Magn. I, 118 e segg., 1903. — Vedi anche: A. Müller, Allgem. Chemie der Kolloide. Leipzig, 1907, pag. 41.

<sup>(5)</sup> Hardy and Willcock, Proc. Roy. Soc., LXXII, 200, 1903. Cit. in Hardy, Journ. of Physiology, XXXIII, 257, 1905-6.

È noto che una quantità di sostanze anorganiche e organiche possono subire il processo di scomposizione (ossidazione all'anodo, riduzione al catodo, ecc.) elettrolitica, questa essendo più o meno intensa a seconda delle condizioni in cui si fa l'esperimento <sup>(1)</sup>, e che avviene anche un'ossidazione elettrolitica immediata di molecole non ionizzate <sup>(2)</sup>. La letteratura completa sulle ossidazioni e riduzioni elettrolitiche di sostanze organiche trovasi nelle monografie di K. Elbs <sup>(3)</sup>, di W. Löb <sup>(4)</sup> e di F. B. Ahrens <sup>(5)</sup>.

Per quanto riguarda il cloroformio, Förster <sup>(6)</sup> accenna al fatto che nell'elettrolisi di una soluzione di cloruro, alla quale siasi aggiunto dell'alcool o dell'acetone, si forma cloroformio, sebbene in piccolissima quantità; ma non parla di scomposizione elettrolitica del cloroformio. Nè altrove ho potuto trovare accenno a una tale scomposizione.

Ora io ho ripetutamente osservato che il cloroformio subisce una scomposizione elettrolitica in corrispondenza dell'anodo, con formazione di acido cloridrico.

Ecco com'erano fatti gli esperimenti:

Adoperavo la disposizione rappresentata nella fig. 2 della Nota pubblicata in questi Rendiconti (vol. VVIII, sez. 5<sup>a</sup>, 1° sem., fasc. 10°, 16 maggio 1909, pag. 487) per ricerche di trasporto elettrico, e una corrente di 110 volta. Facevo un'emulsione di cloroformio (già sbattuto e lavato con acqua distillata parecchie volte), e la introducevo o in tutti e tre i recipienti, o solo nel recipiente II, mettendo in questo caso nei due recipienti estremi I e III, in cui pescano gli elettrodi di platino, acqua distillata.

Fatta passare la corrente per 24, 48 o più ore, prima esploravo la reazione dei tre liquidi, e poi cercavo di mettere in evidenza la presenza dei Cl<sup>-</sup> acidificando leggermente i liquidi con HNO<sub>3</sub> e trattandoli con soluzione di Ag NO<sub>3</sub>.

In tutti i casi ho osservato reazione acida più o meno forte del liquido in cui era immerso l'elettrodo positivo, e reazione del cloro col nitrato d'argento in questo stesso liquido. Gli altri due liquidi o non presentavano questa reazione o solo in grado minimo e trascurabile. È superfluo aggiungere che l'emulsione originale di cloroformio non aveva reazione acida nè diveniva nemmeno minimamente opalescente quando era saggiata, dopo acidificazione, con nitrato di argento.

<sup>(1)</sup> Ved. Fr. Foerster. Elektrochemie wässriger Lösungen. Leipzig, 1905. Kap. 15. S. 444-494.

<sup>(2)</sup> L. c., pag. 491.

<sup>(3)</sup> K. Elbs. Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. Halle, 1902.

<sup>(4)</sup> W. Loeb, Die Elektrochemie der organischen Verbindungen, 3<sup>e</sup> Aufl. Halle, 1905.

<sup>(5)</sup> F. B. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, 2<sup>e</sup> Aufl. Stuttgart, 1903.

<sup>(6)</sup> Loc. cit., pag. 443.



Generalmente la quantità di clorioni formati si era maggiore quando l'emulsione era messa in tutti e tre i vasi, vale a dire quando sin dal principio il cloroformio veniva a contatto dell'elettrodo metallico.

Ma siccome la scomposizione del cloroformio avviene anche quando l'emulsione di esso viene messa nel vaso di mezzo, bisogna ammettere che il cloroformio migri verso il vaso I, presenta cioè trasporto anodico.

Il fatto da me osservato, cioè *la migrazione anodica del cloroformio sottoposto* (allo stato in parte di soluzione e in parte di emulsione) *all'azione di un forte campo elettrico, e la scomposizione elettrolitica di esso all'anodo con formazione di acido cloridrico*, m'interessa oltre che per sè stesso, anche perchè ne viene di conseguenza che, quando si usa il cloroformio per impedire la putrefazione di liquidi organici tenuti a dializzare per molto tempo, siccome il cloroformio è fortemente assorbito <sup>(1)</sup> dalle proteine e da altri colloidi, è necessario scacciarlo interamente da questi liquidi mediante il vuoto, prima di servirsene in ricerche di trasporto elettrico.

**Meccanica.** — *Sulle equazioni generali della dinamica.* Nota del prof. P. BURGATTI, presentata dal Socio V. CERRUTI.

In questa Nota si cercano le equazioni generali del moto d'un sistema qualunque olonomo o non-olonomo, sotto una forma tale da contenere, come caso particolare, le ordinarie equazioni di Lagrange e di Hamilton. Il problema non è nuovo; fu trattato già da varî autori: principalmente da Boltzmann <sup>(2)</sup> e da Hamel <sup>(3)</sup>. Ma il metodo qui seguito, prendendo le mosse da una nuova enunciazione del problema, è più diretto dei precedenti, e presenta taluni vantaggi; non ultimo quello di eliminare ogni considerazione non strettamente connessa alla questione e ogni artificio che nasconda la vera essenza analitica delle trasformazioni che si operano.

Per abbreviare i calcoli, cominciamo a considerare un sistema olonomo con vincoli indipendenti dal tempo; si vedrà poi quali sono le modificazioni da farsi nel caso più generale. Se

$$(1) \quad L_1 = 0, L_2 = 0, \dots, L_k = 0.$$

sono le equazioni dei vincoli, le equazioni del moto, quali risultano dalla di-

<sup>(1)</sup> B. Moore and H. E. Roaf. *Proceed. of the Roy. Soc.*, vol. 73, pag. 382, 1904; B, vol. 77, p. 86, 1905; Thomson Yates and Johnston Laboratories Report., vol. VI, parte 1<sup>a</sup>, pag. 151, 1905.

<sup>(2)</sup> Wiener Ak. Sitzungsberichte, 1902. V. anche Wittaker, *Analytical Dynamics*, § 30.

<sup>(3)</sup> *Die Lagrange-Eulerschen Gleichungen der Mechanik.* Zeitschrift f. Math. u. Phys. B. 50, 1904. In questa Memoria trovasi un'ampia bibliografia. Vedi anche Appell, *Les mouvements de roulement*. Scientia.

retta applicazione dei principî di D'Alembert e dei lavori virtuali, sono

$$(2) \quad \begin{aligned} m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} &= X_i + \sum_j \lambda_j \frac{\partial L_j}{\partial x_i} \\ m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} &= Y_i + \sum_j \lambda_j \frac{\partial L_j}{\partial y_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \\ m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} &= Z_i + \sum_j \lambda_j \frac{\partial L_j}{\partial z_i} \end{aligned}$$

Proponiamoci di risolvere la questione seguente: Sostituire alle (1) e (2) un sistema di equazioni del primo ordine che non contengano più i moltiplicatori  $\lambda$ .

A tal fine aggiungiamo alle relazioni

$$(3) \quad \sum_i \left( \frac{\partial L_j}{\partial x_i} x'_i + \frac{\partial L_j}{\partial y_i} y'_i + \frac{\partial L_j}{\partial z_i} z'_i \right) = \xi_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, k)$$

le seguenti:

$$(3') \quad \sum_i (a_{ri} x'_i + b_{ri} y'_i + c_{ri} z'_i) = u_r, \quad (r = k+1, \dots, 3n)$$

ove le  $a_{ri}$ ,  $b_{ri}$ ,  $c_{ri}$  sono funzioni delle  $x, y, z$ , e le  $u_r$  certe  $3n - k$  nuove variabili. La risoluzione delle (3) e (3') darà luogo a equazioni della forma

$$(4) \quad x'_i = \sum_{s=k+1}^{3n} \alpha_{si} u_s, \quad y'_i = \sum_s \beta_{si} u_s, \quad z'_i = \sum_s \gamma_{si} u_s;$$

perciò si avrà identicamente

$$(5) \quad \begin{aligned} \sum_j (a_{ri} \alpha_{si} + b_{ri} \beta_{si} + c_{ri} \gamma_{si}) &= 1 \\ \sum_j (a_{ri} \alpha_{sj} + b_{ri} \beta_{sj} + c_{ri} \gamma_{sj}) &= 0 \quad (r \neq s) \\ \sum_j \left( \frac{\partial L_j}{\partial x_i} \alpha_{sj} + \frac{\partial L_j}{\partial y_i} \beta_{sj} + \frac{\partial L_j}{\partial z_i} \gamma_{sj} \right) &= 0 \\ &\quad \left( \begin{array}{l} r, s = k+1, \dots, 3n \\ j = 1, 2, \dots, k \end{array} \right). \end{aligned}$$

Si noti che, inversamente, i secondi membri delle (4) si ridurranno ai rispettivi primi membri quando alle  $u$  si sostituiscano i loro valori; ma non identicamente, bensì in virtù delle (3).



Ciò posto, moltiplicando le (2) ordinatamente per  $\alpha_{ri}, \beta_{ri}, \gamma_{ri}$  e sommando si ottiene

$$\begin{aligned} \sum_i m_i \left( \alpha_{ri} \frac{dx'_i}{dt} + \beta_{ri} \frac{dy'_i}{dt} + \gamma_{ri} \frac{dz'_i}{dt} \right) = \\ = \sum_i (X_i \alpha_{ri} + Y_i \beta_{ri} + Z_i \gamma_{ri}) + \sum_j \lambda_j \sum_i \left( \frac{\partial L_j}{\partial x_i} \alpha_{ri} + \dots \right). \end{aligned}$$

Per la (5) l'ultima somma è nulla; talchè, posto

$$\sum_i (X_i \alpha_{ri} + Y_i \beta_{ri} + Z_i \gamma_{ri}) = U_r,$$

si ha

$$\sum_i m_i \left( \alpha_{ri} \frac{dx'_i}{dt} + \beta_{ri} \frac{dy'_i}{dt} + \gamma_{ri} \frac{dz'_i}{dt} \right) = U_r.$$

Ma

$$\alpha_{ri} = \frac{\partial x'_i}{\partial u_r} \text{ e analoghe;}$$

e

$$\alpha_{ri} \frac{dx'_i}{dt} = \frac{d}{dt} (\alpha_{ri} x'_i) - x'_i \frac{d\alpha_{ri}}{dt} \text{ e analoghe;}$$

per conseguenza, posto

$$2T = \sum_i m_i (x_i'^2 + y_i'^2 + z_i'^2),$$

si ottiene

$$\begin{aligned} (6) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial u_r} - \sum_i m_i \left( x'_i \frac{d\alpha_{ri}}{dt} + y'_i \frac{d\beta_{ri}}{dt} + z'_i \frac{d\gamma_{ri}}{dt} \right) = U_r \\ (r = k + 1 \dots 3n). \end{aligned}$$

Ora, essendo T funzione delle  $u$  (quadratica, con coefficienti dipendenti dalle coordinate), e  $m_i x'_i = \frac{\partial T}{\partial x'_i}$ , si sarebbe tentati di scrivere

$$\frac{\partial T}{\partial x'_i} = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \frac{\partial u_s}{\partial x'_i};$$

tanto più che l'uso di questa formula conduce a risultati giusti nel caso dei sistemi olonomi, e ne vedremo la ragione; ma è facile comprendere che per essere esatti bisogna scrivere

$$\frac{\partial T}{\partial x'_i} = \sum_{s=k+1}^{3n} \frac{\partial T}{\partial u_s} \frac{\partial u_s}{\partial x'_i} + \sum_{h=1}^k \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \frac{\partial \xi_h}{\partial x'_i},$$

talchè abbiamo infine

$$(7) \quad m_i x'_i = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} a_{si} + \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \frac{\partial L_h}{\partial x_i}.$$

Allora la somma che comparisce nella (6), e che indicheremo con  $S_r$ , diventa

$$(8) \quad S_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_i \left( a_{si} \frac{d\alpha_{ri}}{dt} + b_{si} \frac{d\beta_{ri}}{dt} + c_{si} \frac{d\gamma_{ri}}{dt} \right) + \\ + \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \sum_i \left( \frac{\partial L_h}{\partial x_i} \frac{d\alpha_{ri}}{dt} + \frac{\partial L_h}{\partial y_i} \frac{d\beta_{ri}}{dt} + \frac{\partial L_h}{\partial z_i} \frac{d\gamma_{ri}}{dt} \right),$$

tralasciando la limitazione degl'indici, che si troverà indicata una volta per sempre. Posto

$$S_r = M_r + N_r,$$

calcoleremo la prima parte  $M_r$ , il calcolo della seconda essendo identico.

A tal fine osserviamo che

$$\frac{d\alpha_{ri}}{dt} = \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial x_j} x'_j + \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial y_j} y'_j + \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial z_j} z'_j \right) \text{ (e analoghe),}$$

$$x'_j = \sum_{l=k+1}^{3n} \alpha_{lj} u_l \quad \text{(e analoghe);}$$

perciò sostituendo e ordinando opportunamente si trova

$$M_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \left\{ \alpha_{lj} \left( a_{si} \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial x_j} + b_{si} \frac{\partial \beta_{ri}}{\partial x_j} + c_{si} \frac{\partial \gamma_{ri}}{\partial x_j} \right) + \right. \\ \left. + \beta_{lj} \left( a_{si} \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial y_j} + \dots \right) + \gamma_{lj} \left( a_{si} \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial z_j} + \dots \right) \right\};$$

od anche, in virtù delle (5),

$$(9) \quad M_r = - \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \left\{ \alpha_{lj} \left( a_{ri} \frac{\partial \alpha_{si}}{\partial x_j} + b_{ri} \frac{\partial \beta_{si}}{\partial x_j} + c_{ri} \frac{\partial \gamma_{si}}{\partial x_j} \right) + \right. \\ \left. + \beta_{lj} \left( \alpha_{ri} \frac{\partial \alpha_{si}}{\partial y_j} + \dots \right) + \gamma_{lj} \left( \alpha_{ri} \frac{\partial \alpha_{si}}{\partial z_j} + \dots \right) \right\}.$$

D'altra parte poniamo

$$P_r = \sum_i \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \alpha_{ri} + \frac{\partial T}{\partial y_i} \beta_{ri} + \frac{\partial T}{\partial z_i} \gamma_{ri} \right),$$

e calcoliamo quest'espressione. Si ha intanto

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = \sum_j \left( \frac{\partial T}{\partial x_j} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \frac{\partial T}{\partial y_j} \frac{\partial y'_j}{\partial x_i} + \frac{\partial T}{\partial z_j} \frac{\partial z'_j}{\partial x_i} \right) \text{ (e analoghe);}$$

e in virtù delle (7),

$$\frac{\partial T}{\partial x_j} = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_j \left( a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + b_{sj} \frac{\partial y'_j}{\partial x_i} + c_{sj} \frac{\partial z'_j}{\partial x_i} \right) + \\ + \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \sum_j \left( \frac{\partial L_h}{\partial x_j} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \frac{\partial L_h}{\partial y_j} \frac{\partial y'_j}{\partial x_i} + \frac{\partial L_h}{\partial z_j} \frac{\partial z'_j}{\partial x_i} \right);$$

quindi sostituendo in  $P_r$ , esso risulta la somma delle due parti seguenti:

$$T_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \sum_j \left( a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \dots \right) + \right. \\ \left. + \beta_{ri} \sum_j \left( a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial y_i} + \dots \right) + \gamma_{ri} \sum_j \left( a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial z_i} + \dots \right) \right\} \\ \mathfrak{T}_r = \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \sum_j \left( \frac{\partial L_h}{\partial x_j} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \dots \right) + \beta_{ri} \dots \right. \\ \left. + \dots \dots \dots \right\}.$$

Consideriamo la  $T_r$ ; chè ciò che si dice per essa, vale anche per la  $\mathfrak{T}_r$ . Essendo

$$\frac{\partial x'_j}{\partial x_i} = \sum_l \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial x_i} u_l \text{ (e analoghe),}$$

si ha, sostituendo e ordinando opportunamente,

$$T_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \left( a_{sj} \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial x_i} + b_{sj} \frac{\partial \beta_{lj}}{\partial x_i} + c_{sj} \frac{\partial \gamma_{lj}}{\partial x_i} \right) + \right. \\ \left. + \beta_{ri} \left( a_{sj} \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial y_i} + \dots \right) + \gamma_{ri} \left( a_{sj} \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial z_i} + \dots \right) \right\};$$

od anche, in virtù delle (5),

$$(10) \quad T_r = - \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \left( \alpha_{lj} \frac{\partial a_{sj}}{\partial x_i} + \beta_{lj} \frac{\partial b_{sj}}{\partial x_i} + \gamma_{lj} \frac{\partial c_{sj}}{\partial x_i} \right) + \right. \\ \left. + \beta_{ri} \left( \alpha_{lj} \frac{\partial a_{sj}}{\partial y_i} + \dots \right) + \gamma_{ri} \left( \alpha_{lj} \frac{\partial a_{sj}}{\partial z_i} + \dots \right) \right\}.$$

Se ora si pone per brevità

$$E_{sj}^r = \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \left( \frac{\partial a_{si}}{\partial x_j} - \frac{\partial a_{sj}}{\partial x_i} \right) + \beta_{ri} \left( \frac{\partial b_{si}}{\partial x_j} - \frac{\partial a_{sj}}{\partial y_i} \right) + \gamma_{ri} \left( \frac{\partial c_{si}}{\partial x_j} - \frac{\partial a_{sj}}{\partial z_i} \right) \right\} \\ F_{sj}^r = \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \left( \frac{\partial a_{si}}{\partial y_j} - \frac{\partial b_{sj}}{\partial x_i} \right) + \beta_{ri} \left( \dots \dots \dots \right) + \dots \dots \dots \right\} \\ G_{sj}^r = \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \left( \frac{\partial a_{si}}{\partial z_j} - \frac{\partial c_{si}}{\partial x_i} \right) + \dots \dots \dots \right\},$$



dalla sottrazione delle (9) e (10) si trae subito

$$(11) \quad -M_r + T_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j (\alpha_{lj} E_{sj}^r + \beta_{lj} F_{sj}^r + \gamma_{lj} G_{sj}^r).$$

Dopo ciò si vede immediatamente che lo stesso calcolo applicato alle  $N_r$  e  $\mathfrak{S}_r$  porta alla conclusione

$$N_r - \mathfrak{S}_r = 0,$$

giacchè le  $E_{sj}$ ,  $F_{sj}$ ,  $G_{sj}$  corrispondenti sono nulle identicamente. Allora

$$S_r = M_r + N_r = M_r - T_r + T_r + \mathfrak{S}_r = M_r - T_r + P_r;$$

ossia per la (11)

$$S_r = P_r - \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j (\alpha_{lj} E_{sj}^r + \beta_{lj} F_{sj}^r + \gamma_{lj} G_{sj}^r).$$

In seguito a ciò le equazioni (6) del moto diventano

$$(12) \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial u_r} \right) - P_r = U_r - \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j (\alpha_{lj} E_{sj}^r + \beta_{lj} F_{sj}^r + \gamma_{lj} G_{sj}^r) \\ (r = k+1, \dots, 3n).$$

Queste equazioni insieme colle seguenti

$$(12') \quad \frac{dx_i}{dt} = \sum_s \alpha_{si} u_s, \quad \frac{dy_i}{dt} = \sum_s \beta_{si} u_s, \quad \frac{dz_i}{dt} = \sum_s \gamma_{si} u_s \\ (i = 1, 2, \dots, n),$$

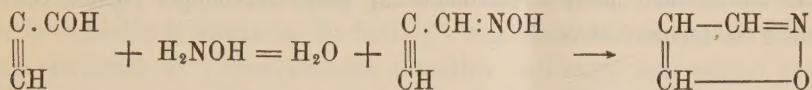
formano un sistema di  $6n - k$  equazioni del prim'ordine tra le  $6n - k$  funzioni  $x_i, y_i, z_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) e  $u_s$  ( $s = k+1, \dots, 3n$ ); sistema che si riduce in sostanza a  $2(3n - k)$  equazioni differenziali, perchè ammette evidentemente gl'integrali (o meglio le relazioni invarianti)  $L_1 = 0, L_2 = 0, \dots, L_k = 0$ . Il problema proposto è risoluto nel modo più generale. In altra Nota mostrerò che le (12) e (12'), convenientemente interpretate, valgono anche per i sistemi non olonomi.



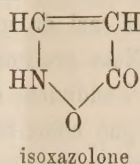
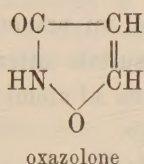
**Chimica.** — *Sull'addizione dell'idrossilammina a derivati acetilenici* <sup>(1)</sup>. Nota preliminare di E. OLIVERI-MANDALÀ, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

L'azione dell'idrossilammina sopra sostanze contenenti il triplo legame fra carbonio e carbonio è stata fin'ora poco studiata.

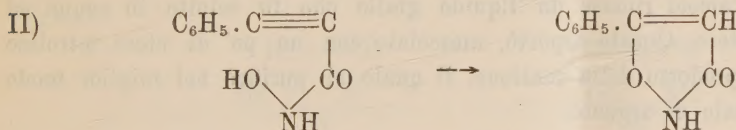
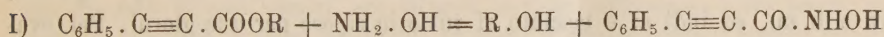
Dall'aldeide propiolica Claisen <sup>(2)</sup> per azione dell'idrossilammina ottenne l'*isoxazolo*, e ciò per la facilità, con la quale i legami acetilenici tendono a dare composti a legami più semplici; per cui invece della corrispondente ossima, si formò il composto eterociclico:



Ruhemann poi insieme con Cunningham e Stopleton <sup>(3)</sup>, nei suoi studi sull'azione delle basi sopra gli acidi della serie acetilenica, ottenne, nella reazione fra idrossilammina ed etere fenil-propiolico in soluzione neutra, un 5-fenil-3-oxazolone, che può considerarsi derivato da un nucleo 3-oxazolonico, ancora non conosciuto. Questo differisce dall'isoxazolone ottenuto e studiato da Claisen <sup>(4)</sup> per la posizione del carbonile rispetto all'ossigeno:



La reazione secondo i citati Autori deve interpretarsi ammettendo la preliminare formazione di un acido idrossammico, poi migrazione dell'idrogeno ossimidico e contemporanea chiusura di un anello eterociclico:



<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Palermo.

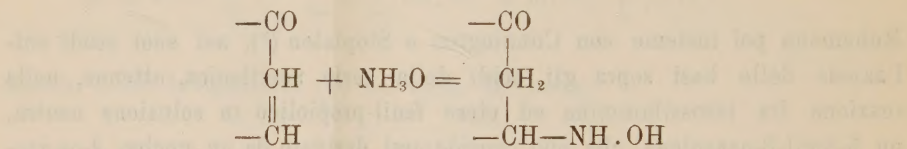
<sup>(2)</sup> Berichte 31, 1082 (1896); 36, 3644 (1903).

<sup>(3)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 75, 957 (1892); 77, 239 (1900).

<sup>(4)</sup> Berichte 24, 148 (1891).

In entrambe queste esperienze, eseguite cioè tanto con l'aldeide propiolica quanto con l'etere fenil-propiolico, l'idrossilammina, invece di addizionarsi ai tripli legami, ha reagito nel suo modo caratteristico sul gruppo carbonilico o su quello carbossietilico, formando l'ossima da un canto e l'acido idrossammico dall'altro. Epperò riusciva tanto più interessante di esaminare il comportamento dell'idrossilammina di fronte ad altri derivati acetilenici (eteri), variando le condizioni di esperienza, operando ora in soluzione alcalina, ora neutra o acida, condizioni che influenzano notevolmente il risultato della reazione.

Invero sembrava anche possibile di ottenere l'addizione della base al legame multiplo, dopochè i bei lavori di Harries ed allievi avevano già dimostrato che i chetoni non saturi derivati dall'etilene, in opportune condizioni di esperienza, non reagiscono con l'idrossilammina fornendo chetossime, ma la addizionano bensì direttamente al posto del doppio legame con formazione di *idrossil-chetoni*:



Senza intrattenermi per ora sulle varie previsioni che teoreticamente si possono fare pei casi da me presi in esame, mi preme intanto di comunicare in questa Nota preliminare il primo risultato ottenuto, dal quale si deve dedurre che l'addizione dell'idrossilammina ad atomi di carbonio uniti da triplo legame può effettivamente aver luogo.

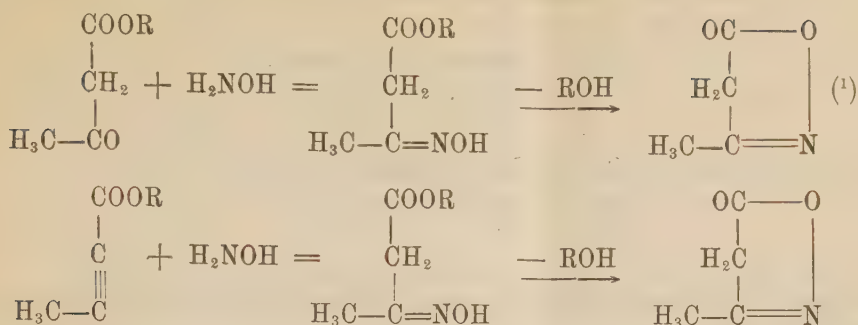
Dall'azione di questa base sull'*etere tetrolico* in soluzione alcoolica lievemente alcalina per idrato sodico, io ho ottenuto come unico prodotto di reazione isolabile, un metil-isoxazolone che si è mostrato identico a quello che Hantzsch (¹) ebbe per azione dell'idrossilammina in soluzione alcalina sull'etere acetacetico. La soluzione alcoolica è stata riscaldata per qualche ora a b.m., ed indi si è lasciato il tutto in riposo per due giorni. Per evaporazione dell'alcool rimase un liquido giallo che fu sciolto in acqua ed estratto con etere. Questo asportò, mescolato con un po' di etere tetrolico inalterato, il prodotto della reazione, il quale si purificò nel miglior modo facendone il sale di argento.

La reazione con somma probabilità sarà avvenuta analogamente a quella descritta da Hantzsch con formazione intermedia dell'ossima dell'etere ace-

(¹) Berichte 24, 496 (1891).



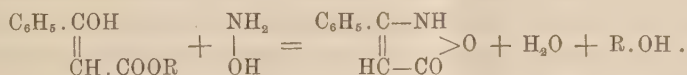
tacetico e susseguente eliminazione di alcool:



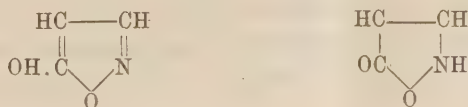
Ed infatti è alla instabilità di questa ossima, che facilmente per eliminazione di alcool tende a formare il nucleo dell'isoxazolo, che si deve ascrivere la difficoltà di ottenerla. R. Schiff<sup>(2)</sup> solamente con un artificio (facendo agire cloridrato di idrossilammina e anilina sull'etere acetacetico) preparò questa ossima, la quale in ogni caso si mostrò facilmente trasformabile nel  $\gamma$ . metil-isoxazolone.

È degno di nota il fatto che l'addizione dell'idrossilammina agli atomi di carbonio uniti da triplo legame è avvenuta nello stesso modo, nel quale ne ha luogo l'addizione ai tripli legami fra carbonio e azoto.

(<sup>1</sup>) Uhlenhuth (Ann. der Chemie 296, pag. 37, 1897) per il fatto che il sale di argento del metil-isoxazolone di Hantzsch con ioduri alcoolici fornisce derivati in cui l'alchile è attaccato all'azoto, conchiude che la sostanza deve contenere il gruppo immidico e che nella reazione di Hantzsch l'etere acetacetico ha dovuto reagire nella forma enolica



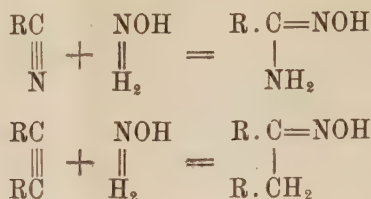
A mio avviso, il fatto che l'isoxazolone di Hantzsch fornisce derivati alchilici all'azoto, non può senz'altro autorizzare ad ammettere che la reazione sia andata secondo Uhlenhuth, giacchè è noto dalle ricerche di Raube (B. 30, 1614, 1897) che gli isoxazoloni possono dare due serie di eteri isomeri: uno all'azoto e l'altro all'ossigeno e che perciò, per il nucleo in questione, possono egualmente prendersi in considerazione le formule tautomere seguenti:



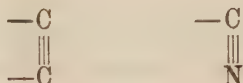
eterificabili in vario modo, le quali sarebbero entrambe forme enoliche di quella fondamentale non eterificabile, cheto-metilénica.

(<sup>2</sup>) Berichte 28, 2731 (1895).

Infatti è noto che le amidossime si formano, con un meccanismo analogo, per azione dell'idrossilammina sui nitrili



reazione che conferma ancora una volta l'analogia di comportamento fra gli aggruppamenti



messa in rilievo la prima volta da Hantzsch e Werner nella stereochemica dei composti dell'azoto trivalente, e da Peratoner e allievi <sup>(1)</sup> nelle condensazioni dei diazo-idrocarburi grassi con i derivati del cianogeno.

### Chimica. — *Racemi parziali nei derivati della santonina* <sup>(2)</sup>.

Nota di M. LEVI-MALVANO e A. MANNINO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

A. Ladenburg <sup>(3)</sup>, in una Memoria pubblicata alcuni mesi or sono e riassuntiva dei suoi lavori sui racemi parziali, dice che questo nome è stato proposto da E. Fischer per indicare composti di addizione ancora otticamente attivi, perchè il potere rotatorio dei loro atomi di carbonio asimmetrico è di valore diverso, e quindi solo parzialmente compensato.

Tale avrebbe dovuto essere un composto di acido d-mannonico e d-gluconico e uno di acido l-mannonico e d-gluconico che il Fischer però non riuscì ad ottenere.

I racemi parziali, studiati dal Ladenburg, sono invece sali di acidi organici, p. es. r-pirotartrato di stricnina. A questo proposito il Ladenburg dice che importa insistere sul fatto che i racemi parziali del Fischer non sono mai stati ottenuti, e che quand'anche fossero stati ottenuti non avrebbero avuto che scarsa importanza di fronte ai sali parzialmente racemici.

<sup>(1)</sup> Gazzetta 38, 76 (1908) e seg.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università di Roma.

<sup>(3)</sup> Lieb. Ann., 364. pag. 227, 1909.



Ci sia lecito rilevare anzitutto un errore di fatto in cui è incorso il Ladenburg: fin dal 1899 A. Andreocci <sup>(1)</sup> ottenne un racemo parziale e attivo per cristallizzazione dall'alcool della miscela dell'acetildesmotroposantonina e dell'acetil-levodesmotroposantonina. Questo racemo fu studiato cristallograficamente da A. Millosevich, il quale trovò che differisce dai suoi componenti e mostra emiedria emimorfa.

L'anno scorso noi ne stabilimmo i limiti di esistenza, tracciando il diagramma di fusione delle miscele dei suoi componenti puri e in soluzione nella naftalina <sup>(2)</sup>.

L'importanza di tali racemi parziali deriva dalla loro possibile esistenza stabilita dai fatti suaccennati, e di cui occorre tener conto nello studio di una serie di stereoisomeri per non accettare senz'altro un composto attivo, il quale può essere un racemo parziale, per un individuo semplice.

Il Fischer <sup>(3)</sup> dall'esperienze succitate concluse: « Quantunque i risultati negativi non siano completamente probatori, però le osservazioni fatte dimostrano in ogni modo che non c'è una grande tendenza alla formazione di racemi parziali ».

Noi allo scopo di esaminare l'estendersi del fenomeno nella serie dei derivati della santonina, abbiamo studiato i seguenti casi con lo stesso metodo adoperato nel nostro precedente lavoro, cioè stabilendo i punti eutectici di sistemi ternarii formati dai due componenti attivi e da un solvente:

1. Acetil-desmotroposantonina e acetil-isodesmotroposantonina in soluzione nella naftalina.

2. Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso in soluzione nell'acetanilide e in soluzione in acido acetico.

3. Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso negli stessi solventi.

4. Riferiamo qui anche i risultati ottenuti nello studio dell'acido santonosso racemico vero che non avevamo riferito nella Memoria precedente.

*Acetil-desmotroposantonina e acetil-isodesmotroposantonina.*

Il metodo proposto dal Bruni per diagnosticare l'esistenza di un composto racemico, esaminando i punti di fusione delle soluzioni eutectiche dei suoi componenti in una terza sostanza si può applicare in pratica in diversi modi e più o meno completamente.

Adriani e Smitz applicarono questo metodo osservando i punti di fusione di miscele dei due componenti in proporzioni diverse e di una terza sostanza fino ad ottenere una serie di punti eutectici riuniti da una curva. Già lo

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. It. 29, pag. 513, 1899.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, pag. 484, 1908.

<sup>(3)</sup> Ber. d. D. Ch. Ges. 27, pag. 3225, 1894.

Smitz però aveva osservato che questo metodo può dare risultati poco netti quando non si riesca a distinguere i due componenti attivi e il racemo della terza sostanza; e in realtà noi procedendo in questa maniera col sistema in esame non riuscimmo ad avere risultati soddisfacenti. Quindi senza determinare intieramente le curve eutectiche osservammo solo i punti eutectici del composto racemico in soluzione nella naftalina e i due punti eutectici di una soluzione satura del composto racemico e contenente inoltre una certa quantità di uno dei due componenti attivi, e di una soluzione preparata nello stesso modo, ma contenente una certa quantità dell'altro componente.

Questi tre punti eutectici furono determinati ciascuno a parecchie riprese e con miscele di composizione diversa esaminando la curva di fusione di ciascuna di queste, la quale mostrava ogni volta un arresto del termometro alla stessa temperatura e più o meno considerevole a seconda della quantità di eutectico esistente nel conglomerato solido. Lo svantaggio di questo metodo sta nella quantità di sostanza che occorre adoperare. Noi ne adoperavamo da tre a quattro grammi contenuti in una provetta immersa in un solito apparecchio per crioscopia. Il termometro immerso nella sostanza era un Golaz diviso in quinti di grado. Le varie miscele erano fuse e lasciate risolidificare lentamente col termometro immerso; quindi si riscaldava lentamente notando la temperatura di quindici secondi in quindici secondi. Tutte e tre le volte quando per successive aggiunte di sostanza al solvente arrivammo alla concentrazione eutectica osservammo una fusione brusca e un lungo arresto nel termometro.

Il composto racemico fu preparato per cristallizzazione dall'alcool di una miscela equimolecolare di acetildesmotroposantonina e di acetilisodesmotroposantonina. Questa soluzione fatta cristallizzare sotto il microscopio mostra dei prismi assolutamente differenti dagli aghi di cui sono formati i due componenti. Del composto racemico così preparato fu preso il potere rotatorio:

Sostanza gr. 0,4744  
 Alcool cc. 25  
 Lunghezza del tubo cm. 20  
 Rotazione osservata  $\alpha_D = + 4,00$   
 Potere rotatorio specifico  $(\alpha)_D = + 108$   
 Potere rotatorio calcolato  $(\alpha)_D = + 107,7$ .

L'esperienze fatte sono riassunte nel seguente specchietto che mostra i tre punti eutectici osservati:

Racemo . . . . .	55°,9
Racemo + acetildesmotroposantonina . . . . .	55°
Racemo + acetilisodesmotroposantonina . . . . .	54°,9



L'esistenza del racemo parziale è dunque dimostrata anche in questo caso. Ci riserviamo di far misurare i cristalli per vedere se presentano i fenomeni di emiedria caratteristici delle forme attive.

*Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso.*

Tanto il punto di fusione della naftalina quanto quello del fenantrene sono notevolmente innalzati dall'aggiunta di una piccola quantità di uno dei tre acidi desmotroposantonosi; pare quindi che diano con questi soluzioni solide, e non possono perciò servire pel metodo del Bruni.

L'acetanilide di punto di fusione 112° si mostrò invece un buon solvente per questi acidi.

Lo studio di questo sistema fu fatto preparando miscele in proporzioni diverse dei due componenti attivi e a ciascuna di queste aggiungendo quantità crescenti di acetanilide. Di ciascuna di queste miscele contenute in una provetta con termometro immerso, si determinò col metodo già adoperato per la nostra precedente Memoria il punto di fusione, cioè il punto in cui spariscono gli ultimi cristallini dal liquido. Si trovò così un certo numero di punti eutectici che permettono di stabilire la posizione della curva.

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella in cui si riportano solo le proporzioni dei due componenti senza tener conto della quantità del solvente.

La lettera *d* indica l'acido desmotroposantonoso, *i* l'acido isodesmotroposantonoso.

Num.	<i>d</i>	<i>i</i>	Punto di fusione
1	100	0	98°
2	70	30	92
3	55	45	90
4	50	50	92
5	45	55	93,6
6	20	80	98
7	0	100	101,4

I risultati ottenuti mostrarono la non esistenza del racemo parziale, il quale però poteva esistere a temperature inferiori.

Per estendere la nostra ricerca in questo senso esaminammo il comportamento dei due acidi in soluzione nell'acido acetico.

In questo caso adoperammo un comune apparecchio di crioscopia e un termometro Baudin diviso in cinquantiesimi di grado. Osservammo invece dei punti di fusione i punti di congelamento, attenendoci al modo di procedere già adottato da Bruni e Finzi (<sup>1</sup>). L'acido acetico congelava a 15°,32

(<sup>1</sup>) Gazz. Chim. It. 35, pag. 111, 1905.

e le determinazioni furono condotte molto rapidamente e prendendo ogni precauzione per evitare l'assorbimento di umidità.

I risultati ottenuti sono raccolti nelle seguenti tabelle:

MISCUGLIO AL 50 %			
Num.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temp. di cong.	Osservazioni
1	1,51	15,01	—
2	5,2	14,52	—
3	7,6	14,38	eutectico

Alla soluzione n. 3 furono aggiunte le seguenti quantità di acido desmotroposantonoso, osservando i seguenti punti di congelamento:

4	0,1166	14,16
5	0,1154	14,08
6	0,1918	14,00
7	0,1752	14,00

Avendo ripreparato poi la soluzione n. 3, aggiungemmo le seguenti quantità di acido isodesmotroposantonoso:

8	0,2848	14,34
9	0,6842	14,32
10	1,4390	14,26

I risultati dimostrano anche qui l'esistenza di un racemo parziale.

*Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso.*

Riferiamo senz'altro i risultati ottenuti, i quali dimostrano anche qui che dalla soluzione in acetanilide non cristallizza racemo parziale, e che questo si depone invece dalla soluzione in acido acetico.

SOLUZIONE IN ACETANILIDE			
Num.	<i>d</i>	<i>l</i>	Punto di fusione
1	100	0	98°
2	70	30	92
3	55	45	87,6
4	50	50	88
5	45	55	90,2
6	0	100	101,4



*Soluzione in acido acetico.*

MISCUGLIO AL 50 %			
Num.	Conc.	Temp.	Osservazioni
1	17,4	13,38	Eutectico

A questa soluzione si aggiunsero le seguenti quantità di acido desmotroposantonoso:

2	0,1420	13,20
3	0,4404	12,92
4	0,5404	12,92

*Acido racemo santonoso.*

Furono esaminati anzitutto i punti di fusione del sistema binario: acido isodesmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso, i quali sono raccolti nella seguente tabella e dimostrano la non esistenza del racemo nei limiti della curva di fusibilità:

QUANTITÀ ADOPERATE			PERCENTUALE		t°
Num.	d	l	d	l	
1	—	—	100	0	180°
2	0,8000	0,1800	82,7	17,3	174,2
3	0,8000	0,4482	64,1	35,9	163,8
4	0,8000	0,7064	53,2	46,8	158,2
5	0,8000	0,8186	49,5	50,5	154
6	0,8000	0,9308	45,3	53,7	156
7	0,8000	1,1443	41,2	58,8	159,8
8	—	—	0	100	180

Lo studio dello stesso sistema in acetanilide mostra invece l'esistenza del racemo intorno ai 100°:

Num.	i	l	Punto di fusione
1	100	0	101,4
2	91	9	99,6
3	60	40	96
4	50	50	97,4
5	0	100	101,2

Chimica. — *Sui seleniuri di platino* <sup>(1)</sup>. Nota di ARNALDO MINOZZI, presentata dal Socio R. NASINI.

Rössler <sup>(2)</sup> riscaldando alla temperatura di fusione dell'oro una intima mescolanza di gr. 5 di platino e di gr. 2,5 di selenio in polvere sotto uno strato di borace, ottenne una massa amorfa grigio-oscuro, fragile, che alla analisi diede:

Trovato %	Calcolato per Pt Se
Pt 71,87	71,17

Anche in eccedenza di selenio (gr. 25 per gr. 1 di platino) egli ebbe la stessa sostanza.

Non ho potuto avere cognizione di altri composti fra il selenio ed il platino, perciò nella presente Nota espongo i metodi di ottenimento da me seguiti e le proprietà di due seleniuri di platino.

Sto preparando dei selencianoplatinati (alcuni dei quali vennero già determinati cristallograficamente <sup>(3)</sup> e che formeranno oggetto di una mia prossima Nota) e dovendo dai residui della preparazione di tali composti ricavare il platino, dopo aver constatato che i seleniti in soluzione alcalina all'ebollizione non vengono ridotti dalla formaldeide, pensai di ricorrere a tale agente di riduzione per raggiungere il mio scopo.

Evaporai a b. m. la soluzione in acqua regia dei residui, ripetei l'evaporazione in presenza di eccesso di acido cloridrico, resi alcalina la soluzione acquosa con idrato sodico, indi aggiunsi della soluzione commerciale di formaldeide e portai all'ebollizione per molto tempo. Invece del platino allo stato polverulento e puro come mi attendevo di avere, ottenni un precipitato nero, fioccoso, pesante, costituito da platino e da selenio. La soluzione bruna sovrastante non conteneva più composti del platino, ma bensì una certa quantità di composti del selenio.

Per brevità non dò relazione di tutti i tentativi da me fatti per ottenere un prodotto puro, basta che stralci dal libro di laboratorio qualcuna delle tante operazioni di preparazione del perseleniuro di platino  $\text{Pt Se}_3$ .

Alla soluzione di gr. 9,7160 di cloroplatinato potassico purissimo in un litro di acqua, contenuta in una bevuta, aggiunsi gr. 12 di anidride seleniosa ottenuta per sintesi, più 30 cm<sup>3</sup> di soluzione commerciale al 40 %

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico del R. Istituto tecnico di Padova, maggio 1909.

<sup>(2)</sup> Zeit. anorg. Chem., 9, pag. 31, 1895.

<sup>(3)</sup> E. Billows, Rivista di Min. e Crist. It., vol. XXXVI, 1908.



di formaldeide e 100 cm<sup>3</sup> di soluzione al 20 % di idrato potassico. Portai all'ebollizione per circa 6 ore, aggiungendo della soluzione al 3 % di cloruro potassico in sostituzione dell'acqua che man mano si evaporava. Dopo lunga digestione a b. m. filtrai, su filtro tarato, il precipitato nero, fioccoso, omogeneo, lo lavai con acqua bollente fino a reazione negativa di cloroione e lo essiccai a 120° fino a costanza di peso.

Peso del precipitato  
gr. 8,6230

Calcolato per Pt Se<sub>3</sub>  
gr. 8,6420

cioè 99,78 %.

Il prodotto di una prova partendo da gr. 1,2145 di cloroplatinato potassico e da gr. 2 di anidride seleniosa, tenuto per più di due mesi nel vuoto su acido solforico, mi diede

Peso del precipitato  
gr. 1,0825

Calcolato per Pt Se<sub>3</sub>  
gr. 1,0802

cioè 100,21 %.

Il prodotto di un'altra prova come la precedente essiccato a 100° e per due giorni in atmosfera di anidride carbonica mi diede gr. 1,0795 cioè 99,93 %.

Da un'altra prova, partendo da gr. 2,3350 di cloroplatinato e da un eccesso di anidride seleniosa, cioè gr. 6, dopo essiccazione in atmosfera di anidride carbonica, ottenni gr. 2,0690 di prodotto invece del calcolato gr. 2,0767, cioè 99,63 %.

L'essiccazione all'aria non deve esser fatta a temperatura superiore a 140°, altrimenti si ha formazione di piccole quantità di cristalli di anidride seleniosa.

Delle prove qualitative mi hanno sempre confermato nel liquido proveniente dalla filtrazione, l'assenza dei composti del platino e la presenza dei composti di selenio.

Dopo essiccazione il precipitato, se è stato ben lavato, è friabile, nero opaco, inattaccabile a freddo dall'acido cloridrico, anche concentrato. Reagisce soltanto e in modo limitato con l'acido nitrico e solforico concentrato a caldo. È perfettamente insolubile nel solfuro di carbonio bollente; si scioglie lentamente nell'acqua regia e nell'acqua di cloro, ad alta temperatura all'aria si decompone dando fumi di anidride seleniosa, il cloro secco produce il tetracloruro di selenio, l'ossigeno puro a temperature superiori di 450° reagisce vivamente trasformando tutto il selenio in anidride seleniosa e lasciando il platino allo stato spugnoso.

Dopo molte prove mi servii di questa reazione per procedere all'analisi del perseleniuro ottenuto.

Gr. 2,1605 di sostanza posta in una navicella di porcellana introdotta in un tubo da combustione, venne lentamente riscaldata prima in corrente di aria ben secca, indi al rosso vivo in corrente di ossigeno puro elettrolitico, finchè tutto il selenio erasi trasformato in anidride seleniosa.

Peso del platino spugnoso rimasto	Calcolato per Pt Se <sub>3</sub>
gr. 0,9893	gr. 0,9740
45,79 %	45,58 %

Trasformai il platino ottenuto in cloroplatinato ammonico.

Peso del cloroplatinato ammonico	Calcolato per Pt Se <sub>3</sub>
gr. 2,1885	gr. 2,2175

Da cui Pt gr. 0,9620 cioè 45,15 % del perseleniuro.

Sciolsi l'anidride seleniosa, ottenuta in bella sublimazione nel tubo a combustione, in acqua contenente del cloruro sodico e determinai il selenio con il cloridrato di idrazina, secondo Jannasch <sup>(1)</sup>.

Peso del selenio	Calcolato per Pt Se <sub>3</sub>
gr. 1,1590	gr. 1,1865
53,18 %	54,42 %

Nel liquido proveniente da gr. 2,1605 di perseleniuro sciolto in acqua regia dopo separazione del platino allo stato di cloroplatinato potassico, dosai il selenio, seguendo il metodo classico con il bisolfito potassico.

Peso del selenio	Calcolato per Pt Se <sub>3</sub>
gr. 1,1675	gr. 1,1865
54,04 %	54,42 %

Da una determinazione quantitativa di platino e di selenio nel prodotto di fusione ad alta temperatura con la miscela nitrocarbonato sodico-potassico non ottenni risultati attendibili; il residuo insolubile, oltre il platino, conteneva ancora molto selenio. Una determinazione di peso specifico col metodo della boccetta mi diede  $d = 7,15$ .

Certamente il fatto della formazione di un simile composto tra il platino ed il selenio per via umida è abbastanza strano, e quando si ricordi che il Rössler stesso <sup>(2)</sup> per l'azione riducente dell'anidride solforosa su una soluzione acida contenente platino e tellurio dice di avere ottenuto un precipitato nero di composizione variabile, viene legittimo il dubbio che questo da me chiamato perseleniuro non sia che una accidentale mescolanza di platino e di selenio ridotto. Ma se ciò fosse l'acido nitrico diluito a caldo tras-

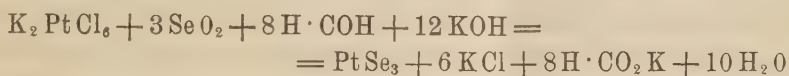
<sup>(1)</sup> Ber. Chem. Gesell., 31, pag. 2377, 1898.

<sup>(2)</sup> Zeit. anorg. Chem., 15, pag. 465. 1897.

formerebbe tutto il selenio in acido selenioso, mentre soltanto l'acido nitrico concentrato ( $d = 1,40$ ) a caldo l'intacca assai poco e lascia un residuo costituito da platino e selenio. L'acido solforico concentrato poi, anche a freddo, dovrebbe sciogliere tutto il selenio colorandosi in verde, invece esso rimane incolore e soltanto la reazione di Schlagdenhaufen e Pagel <sup>(1)</sup> fa riconoscere dopo parecchi giorni la presenza di piccole tracce di selenio in soluzione.

Inoltre variando le proporzioni iniziali dei composti di platino e di selenio si dovrebbe avere un precipitato di composizione variabile, ciò che finora, malgrado le prove fatte, non ho potuto constatare.

Mi pare quindi posto fuori di dubbio che il composto da me ottenuto per azione della formaldeide sulla soluzione di un cloroplatinato e di un selenito in presenza di un eccesso di un idrato alcalino, secondo la equazione di reazione



è il perseleniuro di platino  $\text{PtSe}_3$ .

Anche il Rössler notò quanto sia difficile allontanare le piccole tracce di selenio dai composti col platino riscaldandoli semplicemente all'aria in crogiuoli. Con l'ossidazione in atmosfera di ossigeno puro o con la clorurazione in corrente di cloro secco, la separazione del selenio dal platino è completa. Ma in seguito a prolungato riscaldamento alla temperatura di  $140^\circ$  all'aria, come ho già notato, è visibile la formazione di cristalli di anidride seleniosa dal perseleniuro di platino, e questo fatto unitamente a quello che l'acido nitrico e l'acido solforico concentrato reagisce soltanto parzialmente, mi persuase che una parte del selenio di detto composto poteva essere meno stabilmente collegata al platino, in modo da lasciare il seleniuro corrispondente al platino tetravalente.

Da prove preliminari mi accorsi che in corrente di anidride carbonica, al rosso scuro, soltanto una parte del selenio abbandonava il composto, sublimandosi sulle pareti fredde del tubo a combustione. Altre prove fatte a scopo quantitativo, seguendo le più scrupolose precauzioni per avere del perseleniuro ben secco e dell'anidride carbonica pura, mi confermarono che soltanto un terzo del selenio del perseleniuro si liberava in queste condizioni.

Gr. 4,3210 di perseleniuro, anche dopo quattro ore al rosso vivo, mi diedero gr. 3,5450 mentre il teorico per  $\text{PtSe}_2$  sarebbe gr. 3,5300.

Le determinazioni di platino e di selenio, eseguite come per il perseleniuro, mi diedero i seguenti risultati:

Trovato %	Calcolato per $\text{PtSe}_2$
Pt 55,45	55,18
Se 44,10	44,82

<sup>(1)</sup> Jour. Pharm. Ch., (6), 11, pag. 261, 1900.



Una determinazione di peso specifico, col metodo della boccetta, diede  $d = 7,65$ .

Il seleniuro platinico  $Pt Se_2$  così ottenuto è una polvere nero grigiastra, di proprietà analoghe al perseleniuro, ma inattaccabile anche dall'acido nitrico a caldo.

Era interessante vedere se questo composto poteva prodursi anche per sintesi. Preparai della spugna di platino per calcinazione del cloroplatinato ammonico purissimo e del selenio ben secco per riduzione con cloridrato di idrazina dalla soluzione leggermente cloridrica di selenito sodico, mescolai intimamente gr. 0,9740 di spugna di platino con gr. 2 di selenio in una grande navicella di platino posta in un tubo a combustione e portai lentamente al rosso vivo in corrente di anidride carbonica pura, per circa sei ore. Del selenio metallico si sublimò in goccioline sulle pareti fredde del tubo ed il contenuto della navicella pesò gr. 1,7675, mentre il teorico per  $Pt Se_2$  è gr. 1,7650. Il prodotto aveva i medesimi caratteri e proprietà del seleniuro ottenuto dal perseleniuro di platino. Una ulteriore aggiunta di selenio e ripetizione dell'operazione non modificò affatto il peso del composto.

Un'altra operazione partendo da gr. 0,4645 di spugna di platino e da gr. 3 di selenio mi diede gr. 0,8450 di seleniuro, mentre il teorico per  $Pt Se_2$  sarebbe gr. 0,8417. L'analisi del prodotto, eseguita come per il perseleniuro, mi diede i seguenti risultati:

Trovato %	Calcolato per $Pt Se_2$
Pt 55,05	55,18
Se 44,30	44,82

Mi riprometto, se le condizioni del mio laboratorio lo permetteranno, di estendere le ricerche già iniziate sulla possibile preparazione, per via umida e per azione di riduttori, dei composti fra il solfo, selenio, e tellurio ed i metalli mercurio, argento, oro e platino.

**Meteorologia.** — *Le correnti aeree nei bassi strati dell'atmosfera.* Nota del dott. FILIPPO EREDIA, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

E' noto che, per studiare la frequenza delle correnti aeree in una data località, si considerano i valori che esprimono il numero di volte che sono state osservate le varie direzioni e si rappresentano con delle frecce, di data direzione, quelle direzioni che hanno il maggior valore di frequenza.

L'esame basato su tali valori estremi, è sufficiente per dedurre risultati importanti dal punto di vista climatologico delle varie località; ma poichè alcuni di tali valori possono risultare modificati dall'azione dei rilievi orografici, non sono ugualmente importanti per dedurre le leggi che regolano

la circolazione aerea in un'estesa regione collocata a piccola altitudine. Se si possedesse per ciascuna località uno studio sull'andamento diurno delle varie direzioni, si potrebbe con maggiore precisione esaminare il comportamento reale delle correnti aeree, ma tale studio, specialmente per l'Italia, è limitato a pochissime località.

Noi pensiamo che a risultati più concreti si possa arrivare esaminando l'andamento annuale delle varie direzioni, poichè in tal modo vengono considerate le correnti aeree quasi indipendentemente dalle perturbazioni causate dall'orografia della regione. Difatti, se noi riuniamo tutte le estremità delle ordinate indicanti il numero di frequenza di una data direzione per ogni mese in una determinata località, avremo la rappresentazione della variazione annuale di tale direzione. E poichè, se esistono influenze locali dovute alla orografia della regione, esse si eserciteranno quasi in modo uguale in tutto l'anno, costituiranno delle costanti che se potranno alterare il valore di frequenza spettante ai varî mesi, diminuendo o aumentando il valore delle ordinate, non eserciteranno sensibile influenza nell'andamento annuale.

Nella presente Nota applichiamo quanto sopra è stato detto all'Italia centrale ove può essere maggiormente messo in luce il comportamento dei due versanti, tirrenico e adriatico. Le frequenze delle direzioni dei venti sono state estratte dal Bollettino della Società aeronautica italiana <sup>(1)</sup>.

La variazione annuale delle singole direzioni può presentare o un massimo in inverno e un minimo in estate, o un massimo in estate e un minimo in inverno, oppure due massimi in inverno in estate e due minimi nelle altre stagioni. Possono verificarsi per alcune località degli andamenti non riferibili ad alcuno dei quattro casi sopra citati e la curva che riunisce le estremità delle ordinate relative ai varî mesi può talvolta non presentare un vero andamento annuale. Ma poichè tali particolarità sono state osservate in isolate località attigue ad altre aventi un andamento determinato, si è attribuito alle prime l'andamento spettante a queste ultime.

Per dare una rappresentazione del modo come è distribuita la variazione annuale delle singole direzioni, abbiamo indicato con quattro tratteggi distinti i quattro casi che si possono presentare. Nella figura che segue sono appunto indicate le varie regioni che hanno gli andamenti sopra citati per ciascuna direzione.

Dall'esame delle rappresentazioni sopra riportate, emerge chiaramente come i due versanti tirreno e adriatico, in cui risulta divisa l'Italia centrale, hanno proprietà differenti. E difatti, mentre i venti di N, NE, E sono favoriti nell'estate lungo il versante adriatico, sono favoriti nell'inverno lungo il versante tirrenico; e mentre i venti di SW, W, NW sono favoriti in inverno

<sup>(1)</sup> Eredia F., *I venti in Italia*, Bollettino della Società Aeronautica Italiana, anni 1907, 1908, 1909.

lungo il versante dell'Adriatico e la Toscana, lo sono in estate lungo il versante del Tirreno. Adunque le condizioni atmosferiche non sono ugualmente favorevoli alle direzioni N, NE, E, SW, W, NW nei due versanti, poichè quando l'una direzione ha il massimo di frequenza in un versante, vi corrisponde nell'altro versante il minimo di frequenza.

Cerchiamo ora di interpretare tali risultati e di paragonare le nostre deduzioni con le leggi che presiedono alla circolazione aerea, diciamo così, teorica.

Uno studio recente sulla distribuzione della pressione barometrica nel Mediterraneo non si possiede, ma possiamo attenerci alla pregevole monografia dell'Hann <sup>(1)</sup>, che quantunque riguardi osservazioni eseguite in poche località e dati anteriori al 1886, costituisce tuttavia un'ottima rappresentazione barica nella regione da noi esaminata. E ricordando inoltre quanto il De Marchi ben dice in riguardo al vento nella sua magistrale discussione sulla climatologia dell'Italia <sup>(2)</sup>, possiamo avere idee concrete sulla distribuzione barometrica nella nostra regione.

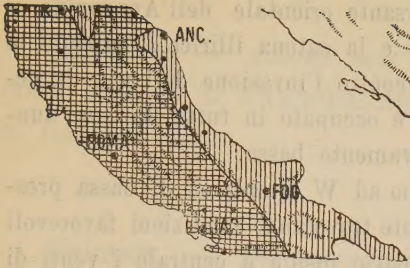
Sapendo che una regione più calda diviene sede di minore pressione, la terraferma riscaldandosi maggiormente in estate, presenterà, ad altre condizioni pari, una pressione minore in confronto dei mari circostanti, e in inverno il mare raffreddandosi meno della terra ferma, presenterà una pressione minore. Tali proprietà si riscontrano nel nostro paese; e difatti esaminando le isobare dell'Hann, si deduce come dal settembre al marzo, tanto il Tirreno quanto l'Adriatico rappresentano delle aree di bassa pressione, mentre la nostra penisola rappresenta come una striscia di maggiore pressione. Nel periodo di tempo rimanente, e in ispecial modo in estate, il fenomeno contrario non si verifica così evidente, poichè allora si sovrappone il fenomeno più generale del dislivello di pressione fra l'Atlantico e il continente Eurasiatico. Infatti, nei mesi caldi, l'Atlantico settentrionale divenendo sede di una immensa area di alta pressione che si protende sulla Spagna, sulla Francia, sul Mediterraneo e sulla Germania meridionale, abbracciando le Alpi, si forma quasi un torrente di aria, che dall'Oceano si rovescia verso le regioni centrali del continente. L'Italia peninsulare è un ostacolo troppo piccolo per tale invasione; e l'area di minor pressione che dovrebbe formarsi sopra di essa per il riscaldamento del suolo viene facilmente cancellata dall'aria incalzante da W. Le Alpi e gli Appennini costituendo due barriere che attraversano quel torrente, fanno sì che l'aria si accumuli sul loro versante occidentale e settentrionale, il che si manifesta con una pressione maggiore. Il versante opposto rima-

<sup>(1)</sup> Hann J., *Die Vertheilung des Luftdrucks über Mittel- und Süd. Europa* Geographische Abhandlungen Herausgegeben von prof. dott. Albrech Penck in Wien. Band II, Heft. 2.

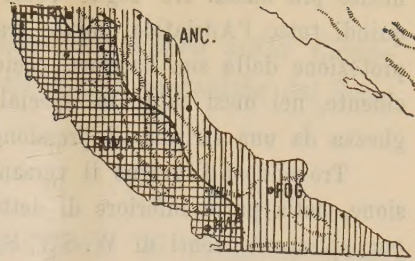
<sup>(2)</sup> De Marchi L., *Il clima d'Italia*, pp. 386-387; *La Terra*, trattato popolare di geografia universale per G. Marinelli ed altri scienziati italiani.



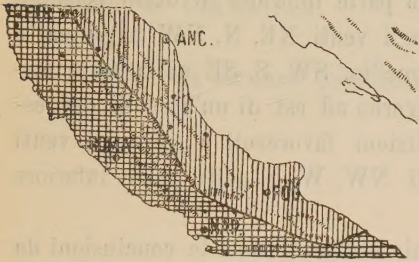
Nord



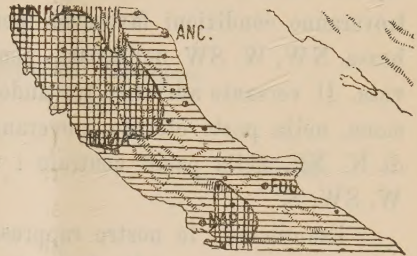
Nord-Est



Est



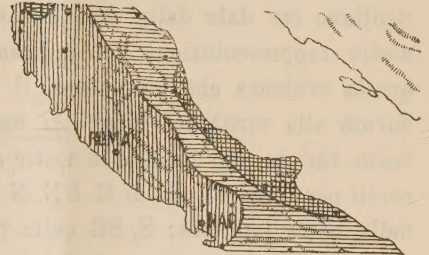
Sud-Est



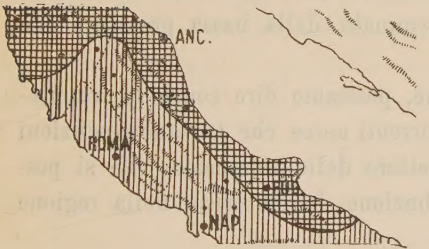
Sud



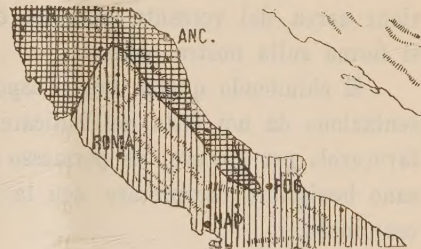
Sud-Ovest




Ovest




Nord-Ovest



 Frequenza massima in inverno  
minima in estate



Frequenza massima in  
estate, minima in inverno

 Frequenza massima in inverno  
ed estate, minima in autunno  
e primavera



Frequenza massima in  
e primavera,  
nima in inverno e estate

nendo invece protetto dalla barriera stessa, la pressione vi resta relativamente più bassa. Ne segue come il versante orientale dell'Appennino e quindi tutto l'Adriatico, chiuso tra questo e la catena illirica, sentendo la protezione della sua barriera occidentale contro l'invasione dell'aria da occidente, nei mesi caldi in special modo è occupato in tutta la sua lunghezza da una striscia di pressione relativamente bassa.

Trovandosi d'inverno il versante tirreno ad W di un'area di bassa pressione, nella parte inferiore di detto versante troveranno condizioni favorevoli per spirare i venti di W, SW, S, nella parte media e centrale i venti di SE, E, NE, N, e nella parte elevata quelli di N, NW. E trovandosi di estate, esposto verso un'area di alta pressione, nella parte inferiore di detto versante troveranno condizioni favorevoli per spirare i venti NE, N, NW nella parte bassa, NW, W, SW nella parte centrale e media, SW, S, SE nella parte elevata. Il versante adriatico trovandosi di inverno ad est di un'area di depressione, nella parte elevata troveranno condizioni favorevoli a spirare i venti di N, NE, nella parte centrale i venti di NW, W, e nella parte inferiore W, SW, S.

Esaminando le nostre rappresentazioni, vediamo come le conclusioni da noi emesse hanno indicato in inverno e in estate per il versante tirrenico l'esistenza di condizioni favorevoli per fare spirare quelle correnti aeree che risultano ora date dalla distribuzione barica. Per il versante adriatico le nostre rappresentazioni non indicano in inverno le correnti favorevoli con quella evidenza che presentava il versante tirrenico e ciò probabilmente è dovuto alla rarità dei luoghi di osservazioni, in un versante con orografia tanto variata. Per l'estate le nostre rappresentazioni indicano condizioni favorevoli per spirare venti di E, NE, N nella parte centrale e media; NE, N, NW nella parte inferiore; S, SE nella parte elevata, ossia abbiamo una circolazione che verrebbe generata dal trovarsi il versante adriatico ad W di una bassa pressione. Adunque possiamo concludere che nell'estate la circolazione aerea del versante adriatico è determinata dalla bassa pressione che si forma sulla nostra penisola.

E chiudendo questa breve esposizione, possiamo dire come la rappresentazione da noi fatta nell'indicare le correnti aeree che trovano condizioni favorevoli per spirare, ha permesso di emettere delle conclusioni che si possono benissimo interpretare con la distribuzione barometrica nella regione esaminata.

*Fisica. — Condizioni alle quali debbono soddisfare i sismografi per registrare l'accelerazione sismica.* Nota del dott. A. Lo SURDO, presentata dal Socio RÖRRI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.



Chimica. — *Azione dell'idrossilammina libera sulla Cumarina*. Nota di L. FRANCESCONI e G. CUSMANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Chimica. — *Di un omologo dell'idrato di difenileniodonio (Idrato di ditolileniodonio)*. Nota di L. MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMIGIAN.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

E. M.

---



